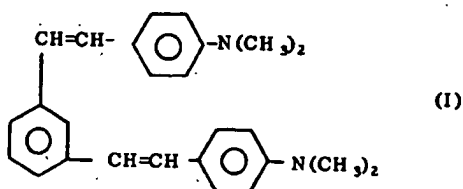


*File copy*

BEST AVAILABLE COPY

90-265816/35 E14 L03 V07 SEKI 14.01.89  
SEKISUI CHEM IND KK \*JO 2187-734-A  
14.01.89-JP-007495 (23.07.90) C09k-09/02 G02f-01/35  
Nonlinear optical organic material - consisting of  
1,3-bis(2-(4-dimethylamino)phenyl)ethenyl)benzene, useful in  
semiconductor lasers  
C90-115150

A nonlinear optical organic material made of 1,3-bis(2-(4-dimethyl amino phenyl)ethenyl)benzene of formula (I) is new:



**USE/ADVANTAGES**

The nonlinear optical organic material is stable at room temperature, shows good crystallinity, has a high SHG acti-

E(25-8) L(3-G2, 4-E3B)

vity, shows excellent transparency and has the cut off wavelength in the short wavelength region. It can be used in wavelength conversion devices for semiconductor lasers.

**DETAILS**

The single crystal of (I) can be easily made by slow evaporation process using an organic solvent. The single crystal shows stability at room temperature, is stable to light and can be easily processed, i.e. easily made into a device. (4ppW 55R KMHDwgNo0/0).

J02187734-A

© 1990 DERWENT PUBLICATIONS LTD.

128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England  
US Office: Derwent Inc., 1313 Dolley Madison Boulevard,  
Suite 303, McLean, VA22101, USA

Unauthorised copying of this abstract not permitted.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-187734

⑬ Int. Cl.

G 02 F 1/35  
C 09 K 9/02

識別記号

5 0 4

庁内整理番号

7348-2H  
8930-4H

⑭ 公開 平成2年(1990)7月23日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 非線形光学有機材料

⑯ 特 願 平1-7495

⑰ 出 願 平1(1989)1月14日

⑱ 発 明 者 日 高 敬 浩 茨城県つくば市吾妻3丁目13番7号

⑲ 発 明 者 山 中 計 茨城県つくば市吾妻3丁目13番7号

⑳ 発 明 者 中 谷 博 之 茨城県つくば市春日3丁目8番11号

㉑ 出 願 人 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

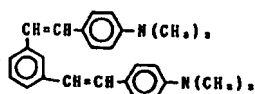
明 細 書

1. 発明の名称

非線形光学有機材料

2. 特許請求の範囲

(1) 下記化学式



で表わされる1,3-ビス[2-(4-ジメチルアミノフェニル)エチニル]ベンゼンから成ることを特徴とする非線形光学有機材料。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、光コンピュータや光通信など広範な分野で光制御素子等として用いられる非線形光学有機材料に関し、さらに詳しくは、透明性に優れ、カットオフ波長が比較的短波長領域にあり、かつSHG活性が大きく、結晶性の良好な非線形光学有機材料に関する。

<従来の技術>

非線形光学材料は、レーザー光の周波数変換、増幅、発振、スイッチングなどの現象を生じ、第2高調波発生(SHG)、第3高調波発生(THG)、高速度シャッター、光メモリー、光演算素子などへの応用が可能である。

このように、非線形光学材料は、光周波数を変換する機能を有しているほか、電場によって屈折率が変化する特質を生かした光スイッチなどへの応用が可能であるため、活発な研究が進められている。

従来、非線形光学材料としては、主として水溶性のKH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>(KDP)、NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、あるいは非水溶性のLiNbO<sub>3</sub>、KNbO<sub>3</sub>などの無機系の単結晶材料(誘電体結晶)が用いられてきたが、最近では尿素やp-ニトロアニリン、2-メチル-4-ニトロアニリン(MNA)、4'-(N,N'-ジメチルアミノ)-4-ニトロスチルベン(DANS)などの非線形光学有機材料の開発が進められている。ポリジアセチレン

やポリフッ化ビニリデンなどの高分子有機材料に  
ついて、その非線形光学効果を利用して、制御  
機能をもつ導波路、光 IC などへの応用が検討  
されている。

非線形光学有機材料は、非線形性の配向が分子  
内π電子であるため、光応答に対して格子振動を  
伴わず、したがって無機材料に比べ応答が速く、  
また、非線形光学定数が大きいものや吸収領域が  
変化できるものなどを合成することが可能であ  
る。しかも、材料素子化の方法も、単結晶化によ  
るだけでなく、LB膜、蒸着法、液晶化、高分  
子化などの各種の方法が考えられる。

これら非線形光学材料の研究に関しては、例え  
ば、「有機非線形光学材料」加藤政雄、中西八郎  
監修（シー・エム・シー社、1985年刊）、

「Nonlinear Optical Properties of Organic  
Molecules and Crystals Vol. I 及び Vol. II  
D.S.CHEMLA, J.ZYSS 編 (ACADEMIC PRESS, 1987年  
刊) などの文献に最近の研究状況がまとめられて  
いる。

## 3

が限定されるという問題点を有している。現在の  
半導体レーザーの波長は800nm程度であるの  
で、カットオフ波長はより短波長であることが実  
用上必要とされる。一般に、非線形光学有機材料  
は、π電子共役系の構造に起因して黄色ないしは  
オレンジ色に着色した結晶を与えるが、そのため  
もありカットオフ波長は、通常、長波長領域に位  
置している。例えば、p-ニトロアニリンでは  
470nm、MNAでは480nm、DANSでは  
430~580nmといふようになり長波長領  
域にカットオフ波長が存在する。そこで、光周波  
数変換素子としての実用的な要求特性からは、透  
明な材料であり、したがって透明波長域が広く、  
カットオフ波長が従来のものよりも短波長領域に  
あることが求められる。

従来公知の非線形光学無機材料は一般に結晶性  
が良く、大きな結晶を得やすいという性質がある  
が、純度の高い単結晶が高価であり、溶解性を有  
しない。しかも有機材料に比較して非線形光学定数が  
小さいという欠点がある。一方、非線形光学有機

ところで、非線形光学材料として要求される非  
線形光学効果のうち、特に第2高調波発生 (SH  
G) は、変換の効率が高い等の理由から波長変換  
の基本技術として位置付けられている。また、効  
率よくSHGをおこすために有効非線形光学定数  
の大きい材料が求められている。そして、材料が  
光学的非線形性を示すには、空間反転の対称性を  
持たないこと、特に、その結晶が対称中心を持た  
ないこと、すなわち結晶での分子の配列に反転対  
称性が生じないことが実用上必要である。

そこで、対称中心を持たない単結晶を形成し、  
有効非線形光学定数が大きく、したがってSHG  
活性が大きい非線形光学有機材料の開発が現在最  
も要求されているところである。また、非線形光  
学材料として実用化するに当たっては、室温で安  
定かつ出来るだけ大きな単結晶を形成するもの  
であることが望まれる。

また、従来公知の非線形効果を示す有機材料  
は、化合物自体のカットオフ波長（吸収端波長）  
が長波長側へ相当シフトしており、使用波長範囲

## 4

材料には一般に非線形光学定数の大きいものがある  
ことは知られているが、室温で安定かつ大きな  
有機結晶を調製するのが困難である。

例えば、従来知られている有機結晶の内、MN  
Aは対称中心を持たない結晶となるためSHG活  
性を有し、第2高調波発生効率はLiNbO<sub>3</sub>の  
約2000倍もあることが報告されている。しか  
し、MNAは大きな単結晶が得られにくい実  
用的ではないという欠点がある。また、尿素は、  
大きな単結晶を得やすく、白色・透明で、カッ  
トオフ波長も200nmと短波長であるけれども、  
SHG活性が低く、また耐湿性に劣るという欠点  
がある。p-ニトロアニリンやDANSは、分子  
レベルでは分子分極率βは非常に大きい値を示す  
が、結晶になると分子の配列に反転対称を持つに  
至るためSHGを活性を示さないという問題があ  
る。

最近、非線形光学有機材料として、各種ジオレ  
フィン化合物（特開昭61-78748号）、ベン  
ゼンアセトフェノン誘導体（特開昭63-85

される非  
生(SH  
波長変換  
また、効  
光学定数  
、材料が  
対称性を  
心を持た  
に反対対

形成し、  
てSHG  
が現在最  
非線形光  
室温で安  
するもの

有機材料  
端波長)  
波長範囲

ものがあ  
つ大きな

内、MN  
SHG活  
b0.の  
る。しか  
いたため  
尿素は、  
、カット  
れども、  
いう欠点  
は、分子  
値を示す  
を持つに  
問題があ

種シオレ  
号)、ペ  
製法第3  
3-85

528号)、N-〔2-(5-ニトロフリリデン)  
〕-4-メトキシアニリン(特開昭63-96  
639号公報)など新規化合物を含む化合物群が  
開発されている。しかしながら、SHG活性が大きく、安定で、  
大きな単結晶に成長させやすく、しかも透明性に  
優れ、カットオフ波長が短い非線形光学有機材料  
を提供する点ではいまだ不十分である。

#### <発明が解決しようとする課題>

本発明の目的は、前記従来技術の有する問題点  
を克服し、室温で安定で、対称中心を持たない単  
結晶を形成し、必要に応じて大きな単結晶に成長  
させることができ、SHG活性が大きく、しかも  
透明性に優れ、カットオフ波長が短波長域にある  
非線形光学有機材料を提供することにある。

本発明者らは鋭意研究した結果、シオレフィン  
化合物であって、特定の置換基と構造を有する  
1,3-ビス〔2-(4-ジメチルアミノフェニ  
ル)エテニル〕ベンゼンがSHG活性の大きな透  
明の有機結晶を形成し、カットオフ波長が421

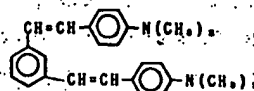
7

nmと短波長領域にあることを見出し、その知見  
に基づいて本発明を完成するに至った。

nmと短波長領域にあることを見出し、その知見  
に基づいて本発明を完成するに至った。

#### <課題を解決するための手段>

すなわち、本発明によれば、下記式



で表わされる1,3-ビス〔2-(4-ジメチル  
アミノフェニル)エテニル〕ベンゼンから成るこ  
とを特徴とする非線形光学有機材料が提供され  
る。

以下、本発明の構成要素について詳述する。

本発明で用いる化合物の1,3-ビス〔2-(  
4-ジメチルアミノフェニル)エテニル〕ベンゼ  
ンは、前記式から明らかなように、2つのステリ  
ル基が、 $\pi$ 電子共役鎖の中心であるベンゼンに対  
して互いにメタ位に結合した構造を有している  
が、メタ位に結合していることにより結晶の対称  
性が破られ、かつジメチルアミノ基による分極が

8

できる。

#### <実施例>

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明す  
るが、いうまでもなく本発明はこれら実施例のみ  
に限定されるものではない。

#### 実施例1

トリフェニルホスフィン10.0g(38  
mmol)と $\alpha, \alpha'$ -ジプロモ-m-キシレン  
5.0g(19mmol)に約40mlのキシレ  
ンを加えて溶解させる。この溶液を約4時間還流  
すると白色のホスホニウム塩が沈殿する。この沈  
殿を濾過し、濾過物をキシレンで洗浄した後、真  
空乾燥を行なった。この白色粉末をメタノール-  
エーテル混合溶剤で再結晶すると $\alpha, \alpha'$ -ジプロ  
モ-m-キシリルトリフェニルホスホニウムブ  
ロマイドが7.5g得られた。

このようにして得られた $\alpha, \alpha'$ -ジプロモ-  
m-キシリルトリフェニルホスホニウムブ  
ロマイド3.94g(5mmol)とp-ジメチルアミ  
ノベンズアルデヒド1.0g(10mmol)

残るためにSHG活性が発現したものと推定でき  
る。

1,3-ビス〔2-(4-ジメチルアミノフェ  
ニル)エテニル〕ベンゼンは、結晶性が良好であ  
り、有機溶剤からスローエバポレーション法など  
により容易に単結晶を得ることができる。その単  
結晶は室温で安定で、光損傷を受けにくく、また  
加工が容易であるためデバイス化も容易である。

そして、本発明の1,3-ビス〔2-(4-ジ  
メチルアミノフェニル)エテニル〕ベンゼンの単  
結晶は、その結晶の微粉末が尿素の約3倍のSH  
G効率を示すことから明らかなように優れた非線  
形光学効果を示す。

また、本発明の1,3-ビス〔2-(4-ジメ  
チルアミノフェニル)エテニル〕ベンゼンは、尿  
素と同様に透明性に優れ、そのカットオフ波長が  
421nmと比較的短波長にあるので、半導体  
レーザーの波長変換素子としての使用が可能であ  
る。本発明の化合物は、結晶、単結晶、粉末など  
各種の形態で、レーザー光に対して用いることが

特開平 2-187734(4)

に 20 m<sup>g</sup> の乾燥したジメチルホルムアミドを加えて溶液にした後、アルゴン気流下で 1.09 N のナトリウムメトキシド 12 m<sup>g</sup> をゆっくり滴下する。

アルゴン雰囲気下で、この溶液を室温で 4 時間保持した後、濃縮して適量のエタノールを加える。沈殿物を濾過し、アルコールで洗浄して目的とする化合物 1, 3-ビス〔2-(4-ジメチルアミノフェニル)エテニル〕ベンゼンを得た。収量は、0.6 g であった。

次に、生成物の IR、<sup>1</sup>H-NMR、UV および融点の測定結果を一括して示す。

IR (cm<sup>-1</sup>) : 3100-2800, 1620, 1525, 1360

<sup>1</sup>H-NMR (δ) : 2.90(s, 12H), 6.74(d, 4H),

(DMSO-d<sub>6</sub>) 6.95(d, 2H), 7.14(d, 2H),

7.2-7.4(m, 3H),

7.43(d, 4H), 7.65(s, 1H)

UV (CHCl<sub>3</sub>) : λ<sub>max</sub> = 360 nm,

λ<sub>max</sub> = 421 nm

融点 : 217-220℃

さらに、得られた化合物の微粉末結晶を Nd :

YAG レーザー (波長 = 1.064 μm, 出力

10 mJ/パルス) を照射すると、第 2 高調波が

発生 (SHG) し、入射光の 1/2 の波長 (53

2 nm) の緑色光が観測できた。また、SHG 効

率は、尿素の 3 倍であった。

この結晶は、室温で安定であり、結晶性も良好

で、透明性に優れている。

<発明の効果>

本発明によれば、室温で安定、結晶性が良好

で、SHG 活性が大きく、しかも透明性に優れ、

カットオフ波長が短波長領域にある非線形光学有

機材料を提供することができる。本発明の 1, 3-

ビス〔2-(4-ジメチルアミノフェニル)エ

テニル〕ベンゼンから成る非線形光学有機材料

は、半導体レーザーの波長変換素子としての使用

が可能であるなど実用上重要な意義を有する。

出願人 積水化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**